

## PLASTIC OPTICAL MATERIAL

**Patent number:** JP2110112  
**Publication date:** 1990-04-23  
**Inventor:** TAMARU SHINJI; others: 05  
**Applicant:** DAIKIN IND LTD  
**Classification:**  
- **international:** C08F20/22; G02B1/04  
- **european:**  
**Application number:** JP19880264735 19881019  
**Priority number(s):**

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2110112

**PURPOSE:** To obtain the title material usable for lenses, prisms, optical windows, optical recording discs, etc., by polymerizing a fluorinated (meth)acrylic ester monomer wherein the glass transition point and the birefringence are specified.

**CONSTITUTION:** A (co)polymer containing 1% or more hexafluoroalkyl (meth) acrylate, for example, hexafluoroneopentyl methacrylate component, which has a transition point of 80 deg.C or above and a birefringence ( n ) in the range of + or -200X10<-6> (measured at room temperature after stretched by 5% at Tg +15 deg.C, followed by quenching) and is represented by the formula (wherein X and Y are each H or CH<sub>3</sub>) is used as plastic optical material.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平2-110112

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 08 F 20/22  
G 02 B 1/04

識別記号 MMT  
庁内整理番号 8620-4J  
7102-2G

④公開 平成2年(1990)4月23日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

②発明の名称 プラスチック光学材料

③特 願 昭63-264735  
④出 願 昭63(1988)10月19日

⑤発明者 田丸 真司 大阪府吹田市千里山西3丁目31番10号  
⑤発明者 田中 修 大阪府吹田市昭和町25番2号  
⑤発明者 犬飼 宏 大阪府摂津市昭和園8-11-710  
⑤発明者 北原 隆宏 大阪府吹田市津雲台2-1-C22-101  
⑤発明者 杉岡 香代子 大阪府大阪市西成区岸里東2-13-22-803  
⑤発明者 久保 元伸 大阪府豊中市熊野町4丁目13番1号  
⑤出願人 ダイキン工業株式会社 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル  
⑥代理人 弁理士 三枝 英二 外2名

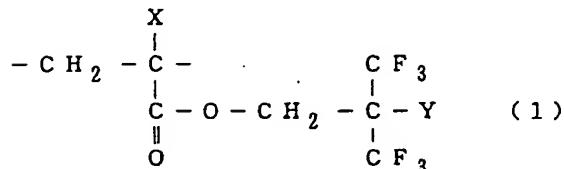
## 明細書

発明の名称 プラスチック光学材料

## 特許請求の範囲

①以下の要件を充足するプラスチック光学材料:

(a) 下記一般式(1)で示される単量体成分を1重巻%以上含む重合体または共重合体により構成されていること。



(式中Xは、水素またはメチル基を表わす; Yは、水素またはメチル基を表わす)

(b) ガラス転移点( $T_g$ )が、80℃以上であること。

(c)  $T_g$ よりも15℃高い温度で5%延伸した後急冷し、室温で測定した複屈折( $\Delta n$ )が、 $\pm 200 \times 10^{-6}$ の範囲内にあること。

②請求項①に記載されたプラスチック光学材料により形成されたレンズ、プリズム、光学用窓材または光記録ディスク。

## 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、複屈折の少ないプラスチック光学材料に関する。

なお、本発明にいうガラス転移点( $T_g$ )は、“高分子測定法：構造と物性”(培風館)、上巻第181~182頁に記載された方法により測定した値を意味する。即ち、DSC(示差走査熱量計)を用いて、昇温速度20℃/分で得られる吸熱曲線の中間点を $T_g$ とした。

また、複屈折は、“合成樹脂”第32巻、No.9、58~63頁(1986)に記載の方法で決定した。即ち、エリブソメーターにより位相差を測定し、測定光の波長および試料の厚さから複屈折を算出した。

従来技術とその問題点

レンズ、プリズム、光学用窓材、光記録ディスクなどの材料としては、各種の光学用プラスチックが使用されている。これら光学用プラスチックは、軽量で、ガラスに近い透明性を有するという利点の他に、ガラスでは製造困難な非球面レンズの製造が容易であり、大量生産が可能であるという際立った特質を備えている。

この様な光学用プラスチックとしては、通常ボリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂などが用いられている。しかしながら、これらのプラスチックは、成形時に歪みが残留し易く、大きな複屈折を生じ易い。複屈折が大きいと、レンズにおいては、結像光路の精度が低くなるのみならず、屈折率分布が生じて、光学系としての信頼性が低下する。また、光ディスクでは、レーザー光の反射を利用して読み取りを行なうので、ディスク基板の複屈折が大きい

場合には、読み取りエラーの原因ともなる。

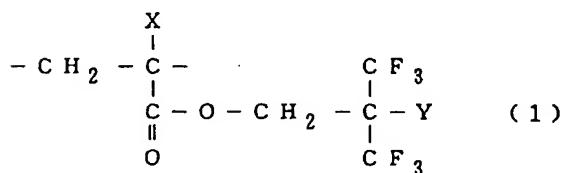
従って、複屈折のより小さいプラスチック光学材料の出現が望まれている。

問題点を解決するための手段

本発明者は、この様な技術の現状に鑑みて研究を進めた結果、特定の単量体を含む重合体もしくは共重合体の複屈折が極めて小さく、プラスチック光学材料として優れた性質を發揮することを見出した。

すなわち、本発明は、下記のプラスチック光学材料およびその用途を提供するものである：

①以下の要件を充足するプラスチック光学材料：  
 (a) 下記一般式(1)で示される単量体成分を1重量%以上含む重合体または共重合体により構成されていること。



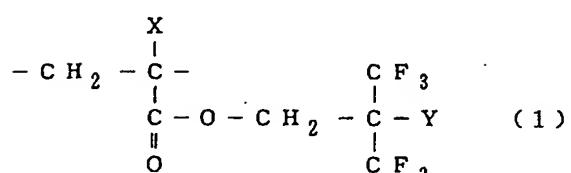
(式中 X は、水素またはメチル基を表わす； Y は、水素またはメチル基を表わす)

(b) ガラス転移点 ( $T_g$ ) が、80℃以上であること。

(c)  $T_g$  よりも 15℃ 高い温度で 5% 延伸した後急冷し、室温で測定した複屈折 ( $\Delta n$ ) が、 $\pm 200 \times 10^{-6}$  の範囲内にあること。

②上記第1項に記載されたプラスチック光学材料により形成されたレンズ、プリズム、光学用窓材または光記録ディスク。

本発明に係るプラスチック光学材料は、一般式(1)で示される単量体成分を1重量%以上含んでいることを第一の要件とする。



(式中 X は、水素またはメチル基を表わす； Y は、水素またはメチル基を表わす)

即ち、本発明に係るプラスチック光学材料は、一般式(1)で示される単量体のみからなる単独重合体であってもよく、或いは他の単量体との共重合体であっても良い。

この様な単量体(1)と共に重合すべき単量体としては、プラスチック光学材料の所望の特性を損なわない限り特に限定されず、ステレンおよびそのアルキル置換体（アルキルとしては、炭素数 1 ~ 8 程度）；アクリロニトリル；炭素数 1 ~ 15 のアルキル基を有する（メタ）アクリレート；炭素数 1 ~ 15 のアルキル基を有する含フッ素（メタ）アクリレートなどが例示される。炭素数 1 ~

15のアルキル基を有する(メタ)アクリレートの具体例としては、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、トリシクロデシルメタクリレートなどが挙げられる。また、炭素数1～15のアルキル基を有する含フッ素(メタ)アクリレートの具体例としては、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレートなどが挙げられる。

本発明プラスチック光学材料が具備すべき「ガラス転移点( $T_g$ )が、80℃以上である」という第二の要件は、 $T_g$ がこの値未満である場合には、プラスチック光学材料がその使用条件下に変形し易く、光学精度が著しく低下して、実用上重大な欠点となる為、必要とされるものである。

さらに、本発明プラスチック光学材料は、「 $T_g$ よりも15℃高い温度で5%延伸した後急

冷し、室温で測定した場合の複屈折( $\Delta n$ )が、 $\pm 200 \times 10^{-6}$ の範囲内にある」という第三の要件を具備することが重要である。光学材料としてのプラスチック材料に関して問題となるのは、配向複屈折である。即ち、これは、プリズム、光記録ディスクなどの光学製品の成形加工時の分子配向が凍結するために生ずる複屈折であるため、成形条件(金型温度、樹脂の加熱温度など)によって配向度が変化し、複屈折も変化する。従って、一定の配向条件の下で加工した成形品についての複屈折の値でプラスチック材料としての特性を比較する必要がある。この本発明の第三の要件は、充分にアニールした成形品を溶融加工が可能な温度 $T_g + 15$ ℃において、5%変形を加えて配向させた成形品の複屈折が $\pm 200 \times 10^{-6}$ の範囲内にあることにより特徴付けられる。

本発明プラスチック光学材料は、複屈折が小さいので、レンズ、プリズム、光記録ディスクなど

の光学製品の性能を著しく改善することが出来る。

### 実施例

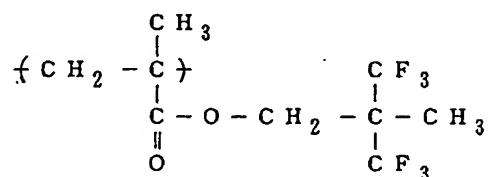
以下に参考例、実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

#### 参考例1

減圧蒸溜により精製したヘキサフルオロネオベンチルメタクリレート100部、n-ドデシルメルカプタン0.05部および重合開始剤として2,2'-アゾイソブチロニトリル0.025部を500mlのガラス製フラスコ内で溶解混合し、脱気および窒素置換を繰返し、密封した後、70℃で16時間重合させた。

重合終了後、生成物にアセトン300gを加えて溶解させ、得られた溶液をメタノール5lに注ぎ込んだ。沈殿した重合物を液体から分離し、100℃の温度で10時間減圧乾燥し、固体の重合体96.2g(収率96%)を得た。

得られた重合体の分子量は、35℃、溶媒メチルエチルケトンでの極限粘度 [ $\eta = 0.596$ ] であった。また、重合体の同定を核磁気共鳴スペクトルで行なったところ、下記の構造単位からなっていることが確認された。



#### 参考例2

ヘキサフルオロネオベンチルメタクリレート単量体とメチルメタクリレートとの等重量を使用し、参考例1と同様にして、共重合体を得た。

#### 実施例1

参考例1で得られたヘキサフルオロネオベンチルメタクリレート重合体( $T_g = 108$ ℃)粉末を200℃に加熱したプレスで加圧し、厚さ0.4mmの透明シートを成型した後、8mm×40

の試験片を切り出した。

得られた試験片を延伸治具に固定し、123°Cの電気炉中で10分間アニーリングし、さらに同温度で5%の延伸を行なった後、直ちに氷水中に投入して、配向を凍結した。

得られた配向試験片の位相差をエリブソメーター（光源He-Neレーザー、波長632.8 nm）により測定し、複屈折を算出したところ、 $-1.08 \times 10^{-5}$ であった。

#### 実施例2

参考例2で得られたヘキサフルオロネオベンチルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体 ( $T_g = 106^\circ\text{C}$ ) 粉末を使用し且つアニールおよび延伸の温度を121°Cとする以外は実施例1と同様にして処理し、配向試験片を得た。その複屈折は、 $-3.02 \times 10^{-5}$ であった。

#### 比較例1

メチルメタクリレート重合体（商標“アクリベ

ットVH-001”、三菱レーション（株）製、 $T_g = 105^\circ\text{C}$ ）粉末を使用し且つアニールおよび延伸の温度を120°Cとする以外は実施例1と同様にして処理し、配向試験片を得た。その複屈折は、 $-2.57 \times 10^{-4}$ であった。

#### 比較例2

下記の割合で各単量体を使用して、共重合体を製造した。

1 H, 1 H-テトラフルオロプロピルメタクリレート	30重量部
メチルメタクリレート	50重量部
シクロヘキシルメタクリレート	17重量部
エチルアクリレート	3重量部

即ち、各単量体の混合物100重量部を懸濁安定剤としてのリン酸カルシウム1重量部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.01重量部の存在下に水200重量部に加え、分散させた後、70°Cで6時間重合反応させ、次いで90

°Cで2時間重合反応させた。

重合終了後、反応生成物を冷塩酸で処理し、水洗し、乾燥することにより、固体の重合体 ( $T_g = 75^\circ\text{C}$ ) を得た。

得られた重合体を使用し且つアニールおよび延伸の温度を90°Cとする以外は実施例1と同様にして処理し、配向試験片を得た。その複屈折は、 $+5.5 \times 10^{-5}$ であった。

(以上)

代理人 弁理士 三枝英二

